

*Journal of Organometallic Chemistry*, 155 (1978) C29—C33  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PRELIMINARY COMMUNICATION

NEUE  $C_5H_5(CO)_2Mo$ -CHELATKOMPLEXE MIT ZWEI IMIDOYL-EINHEITEN

Henri Brunner\* und Joachim Wachter

Institut für Chemie der Universität Regensburg,  
 D-8400 Regensburg, Universitätsstrasse 31 (B.R.D.)

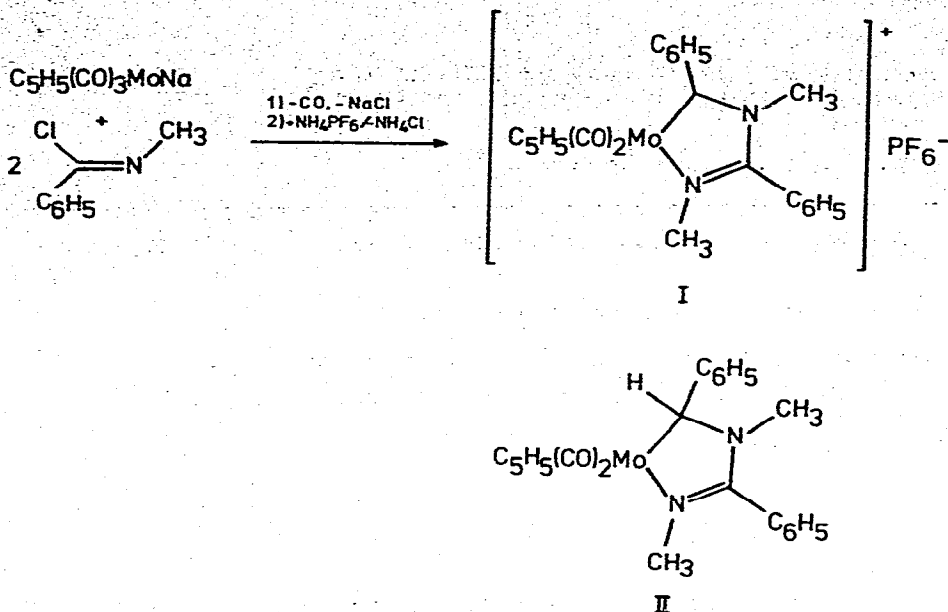
(Eingegangen den 5. Juni 1978)

SUMMARY

In the reaction of N-methylbenzimid chloride,  $CH_3N=C(Cl)C_6H_5$ , with  $C_5H_5Mo(CO)_3Na$ , the salt  $\{C_5H_5Mo(CO)_2[C(C_6H_5)N(CH_3)C(C_6H_5)N(CH_3)]\}^+Cl^-$  I is formed, the cation of which contains a five-membered chelate ring consisting of 2 imidoyl fragments. As a byproduct the neutral complex  $C_5H_5Mo(CO)_2[C(H)(C_6H_5)N(CH_3)C(C_6H_5)N(CH_3)]$  II is obtained which can be considered to be the product of  $H^-$  addition to the cation of I.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktion kationischer  $C_5H_5(CO)_2Mo$ -Chelatkomplexe mit Nucleophilen<sup>1,2)</sup> setzten wir zur Darstellung weiterer positiv geladener Komplexe des Typs  $[C_5H_5(CO)_2MoLL]^+X^-$ ,  $CH_3N=C(Cl)C_6H_5$  mit  $C_5H_5Mo(CO)_3Na$  im Molverhältnis 2:1 um. In siedendem THF bildet sich dabei neben  $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$  als Hauptprodukt der rotbraune Komplex I ( $X^-=Cl^-$ ), der einen über einen Carbonkohlenstoff und eine Iminogruppierung koordinierten Bisimidoyl-Chelatliganden enthält (Schema<sup>3)</sup>. In geringen Mengen läßt sich bei dieser Reaktion auch die neutrale Verbindung II isolieren, deren analytische Zusammensetzung und spektroskopische Daten auf Entstehung durch Addition eines Hydridions an das Kation von I schließen lassen. Das Chlorid I läßt sich nicht analysenrein erhalten; es wird daher in das entsprechende Hexafluorophosphat I überführt, das aus Aceton/Ether in gelbbraunen Prismen kristallisiert.

Das IR-Spektrum von I ( $X^-=PF_6^-$ ) enthält zwei  $\nu_{C=O}$ -Schwingungen bei 2005 und 1950  $cm^{-1}$ , die im Neutralkomplex II auf 1910 und 1804  $cm^{-1}$  erniedrigt sind (Tab.). Die CO-Banden im Chlorid I liegen mit



1954 und  $1851\text{ cm}^{-1}$  dazwischen. Während im  $\text{PF}_6^-$ -Salz I im N-C-N-Bereich nur eine schwache Absorption bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  feststellbar ist, dürfte eine starke Bande bei  $1587\text{ cm}^{-1}$  im Komplex II einer isolierten Iminofunktion entsprechen.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von I ( $\text{X}^- = \text{PF}_6^-$ ) in Aceton- $\text{d}_6$ -Lösung zeigt neben einem Singulett für die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen zwei N- $\text{CH}_3$ -Singuletts. Ihre Lage stimmt überein mit den N-Methylresonanzen eines durch Röntgenstrukturanalyse gesicherten, neutralen Rh(III)-Komplexes, der den gleichen Chelatliganden enthält <sup>3)</sup>. An den aromatischen Protonen ist eine Aufspaltung in ein Singulett mit der Intensität 5 und mehrere Multipletts mit der Gesamtintensität 5 zu beobachten. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die aromatischen Ringe nicht in der Ebene des Chelatsystems liegen <sup>3)</sup> und daß die freie Drehbarkeit des  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Rings zwischen beiden N- $\text{CH}_3$ -Gruppen aufgehoben ist <sup>4)</sup>.

Die gleichen Signalgruppen wie in I treten auch beim Folgeprodukt II auf, nur zum Teil beträchtlich nach höherem Feld verschoben. Neu ist dagegen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von II das Singulett eines Methinprotons bei  $4.36\tau$  (Tab.).

Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von I erlaubt aufgrund der schlechten Löslichkeit des  $\text{PF}_6^-$ -Salzes keine zuverlässigen Aussagen im Bereich der CO- und Carben-Kohlenstoffatome. Den indirekten Beweis für das Vor-

Tab. IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Parameter der Verbindungen I. ( $\text{X}^- = \text{PF}_6^-$ )  
 und II

IR (KBr)							
	$\nu_{\text{CO}}$		$\nu_{\text{CN}}$	$\nu_{\text{PF}_6}$			
I	2005, 1950 vs		1580 w	850 vs			
II	1910, 1804 vs		1587 s, 1569 m				
$^1\text{H-NMR}$ ( $\tau$ -Werte, <i>i</i> -TMS) a)							
	N-CH <sub>3</sub>	CH	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			
I <sup>b)</sup>	$^1$ 6.73		$^1$ 4.07	$^m$ 2.31, $^m$ 2.35-2.85 (Aceton-d <sub>6</sub> )			
	$^1$ 6.17	-					
II <sup>c)</sup>	$^1$ 7.44		$^1$ 5.10	$^m$ 2.73 (CDCl <sub>3</sub> )			
	$^1$ 7.20	$^1$ 4.36					
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\delta$ -Werte in ppm bez. auf <i>i</i> -TMS, Breitbandentkopplung)							
	N-CH <sub>3</sub>	CH	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N-C-N	CO	
I <sup>b)</sup>	42.0		96.1	124-132,	168.7	280.1	(Aceton-d <sub>6</sub> )
	52.6			149.7			
II <sup>b)</sup>	38.7		96.6	121.5-133.2,	170.1	260.4,	(CDCl <sub>3</sub> )
	47.3	69.15		155.4		250.9	

a) Hochgestellte Ziffern: Multiplizitäten. b) Gerät Bruker WH-90.  
 Für die Messung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren danken wir Herrn T. Burgemeister.  
 c) Gerät Varian T-60.

liegen eines Carbenkohlenstoffs in I liefert dessen Umsetzung mit  $\text{NaBH}_4$ .

Dabei erhält man ein mit II identisches Reaktionsprodukt, das zusätzlich zu den in I vorhandenen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-, N-Methyl-, N-C-N- und aromatischen C-Resonanzen ein neues Signal bei 69.15 ppm aufweist <sup>5)</sup>. Dieses Signal kann, wie das off-resonance-Spektrum beweist, einem mit einem H verknüpften Kohlenstoffatom zugeordnet werden (Tab.).

Die Bildung von  $\eta_1$ - bzw.  $\eta_2$ -Iminoacylkomplexen, Zwischenstufen bei Isonitrilinsertionsreaktionen <sup>6,7)</sup>, in einer Konkurrenzreaktion ist nicht zu beobachten.

#### EXPERIMENTELLES (unter Mitarbeit von W. Mayr)

Alle Operationen sind unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre und mit trockenen und  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen.

a) Darstellung von I ( $X^- = Cl^-$ ,  $PF_6^-$ ):

Zu einer Lösung von 1.0 g (3.73 mmol)  $C_5H_5Mo(CO)_3Na$  in 100 ml tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.15 g (7.46 mmol) Methylbenzimidchlorid in 20 ml THF und rührt anschließend 30 min  $50^\circ C$ . Nach dem Entfernen des Lösungsmittels extrahiert man das verbleibende Öl zweimal mit 40 ml Ether und kristallisiert den braunpulvrigen Extraktionsrückstand aus einem Gemisch von 50 ml  $CH_2Cl_2$  und 50 ml Ether um. In 27 % Ausbeute erhält man so das Chlorid I Form dunkelviolettblauer Prismen.

Zur Darstellung des  $PF_6^-$ -Salzes I löst man 0.7 g (1.43 mmol) d Rohprodukts bei  $40-50^\circ C$  in einem Gemisch aus 40 ml Methanol und Methylenchlorid. Der filtrierte dunkelbraunen Lösung setzt man 0.23 g  $NH_4PF_6$  zu. Nach Zugabe von 30 ml Wasser fällt ein brauner Niederschlag aus, der filtrierte und mit Wasser und Ether gewaschen wird. Ausbeute 35 %. Gelbbraune Prismen gewinnt man, indem man 8 des  $PF_6^-$ -Salzes in 17 ml Aceton löst, filtrierte, 10 ml Ether zufügt und auf  $-35^\circ C$  abkühlt. Fp.  $157^\circ C$  (Zers.) (Gef.: C, 46.08; H, 3.5 N 4.27.  $C_{23}H_{21}F_6MoN_2O_2P$  ber.: C, 46.16; H, 3.51; N, 4.63 %).

b) Darstellung von II

Der Etherextrakt aus a) wird vom Lösungsmittel befreit und an Kieselgel zunächst mit einem 1:1-Gemisch Pentan/Benzol chromatographiert. Als Vorlauf setzt sich eine rote Zone von  $[C_5H_5Mo(CO)]$  ab. Mit Benzol/Ether im Verhältnis 14:1 folgt eine orange Zone, der man durch Abziehen des Lösungsmittels 80 mg (5 %) des hellorange Komplexes II erhält. Fp.  $142-143^\circ C$  (Gef.: C, 60.53; H, 4.97; N, 5.59; Molgew., 456 (massenspekt. bez.  $^{93}Mo$ ).  $C_{23}H_{22}MoN_2O_2$  ber. C, 60.80; H, 4.38; N, 6.16; Molgew., 454.2.).

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- 1) H. Brunner und J. Wachter, J. Organometal. Chem., 113 (1976) C58.
- 2) H. Brunner, J. Wachter, K. Schwägerl, M. G. Reisner und I. Bernal., Angew. Chem., im Druck.
- 3) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin und A. J. Oliver, J. Chem. Soc. Dalton, 63 (1974).

- 4) H. Brunner, E. Bauer und J. Wachter, Chem. Ber., 111 (1978) 379.
- 5) Unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6) R. D. Adams, D. F. Chodosh und N. M. Golembeshi, J. Organometal. Chem., 139 (1977) C39.
- 7) R. D. Adams und D. F. Chodosh, Inorg. Chem., 17 (1978) 41.